

على المترشح أن يختار أحد الموضوعين التاليين:
الموضوع الأول

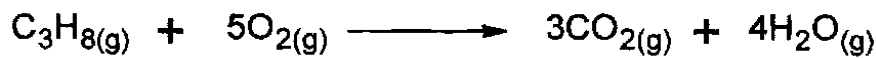
التمرين الأول: (05 نقاط)

- 1/ فحم هيدروجيني أكسجيني A صيغته المجملية $C_4H_{10}O$. نمرّر أبخرة المركب A على النحاس المسخن عند $300^\circ C$ فنحصل على المركب B، الذي يتفاعل مع كاشف D.N.P.H بينما لا يتفاعل مع محلول فهلنغ.
- أوجد الصيغة نصف المفصلة لكل من المركبين A و B موضّحا طبيعتهما الكيميائية.
- 2/ - يتفاعل المركب B مع بروميد الميثيل مغنزيوم CH_3-MgBr ليعطي مركبًا يتحلل بالماء ليتشكّل المركب C.
- نمرّر أبخرة المركب C على الألومين Al_2O_3 المسخن عند $400^\circ C$ فيتشكّل المركب D.
- يتأكسد المركب D بواسطة $K_2Cr_2O_7$ في وسط حمضي فينتج المركبين E و F.
- يتفاعل المركب F مع كلوريد الثيونيل $(SOCl_2)$ ليعطي المركب G.
- تأثير CH_3-MgCl على المركب G يؤدي إلى المركب E.
- أ- أكتب الصيغ نصف المفصلة للمركبات C ، D ، E ، F ، G .
- ب- ما نوع التفاعل المؤدي إلى تشكّل كل من المركبين D و G ؟
- ج- أكمل التفاعل التالي:

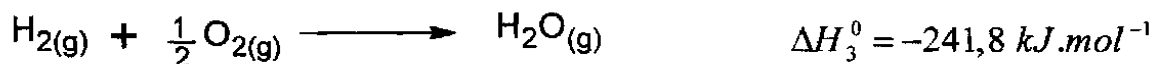
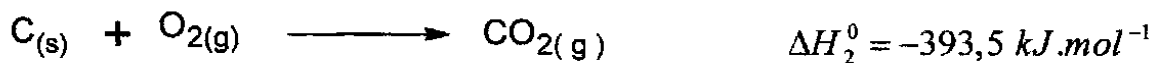
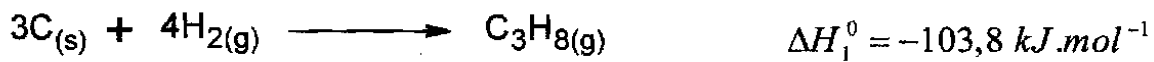


التمرين الثاني: (05 نقاط)

يعطى التفاعل الآتي عند $25^\circ C$:



1/ أحسب أنطالبي هذا التفاعل باستخدام المعادلات التالية:



- 2/ أحسب أنطالبي هذا التفاعل عند 700°C .
- 3/ أحسب طاقة الرابطة C-H في البروبان $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$.
- المعطيات:

المركبات	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$C_p (\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	73,89	34,23	29,37	37,20

$$\Delta H_{\text{sub}}^0(\text{C}_{(\text{s})}) = 717 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad E_{\text{C-C}} = -347,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{dis}}^0(\text{H}_2) = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

التمرين الثالث: (05 نقاط)

لتحضير حمض البنزويك استخدمنا المواد التالية:

- 2 g من NaOH
- 6 g من KMnO_4
- 2,5 mL كحول بنزيلي $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$
- 100 mL ماء مقطر
- حجر الخفان (pierre ponce)
- محلول HCl مركز

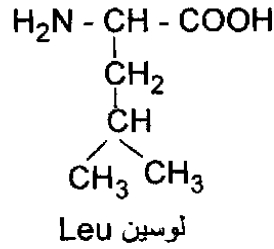
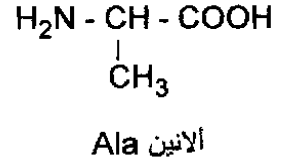
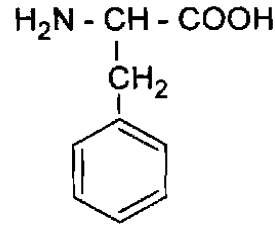
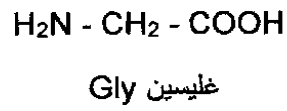
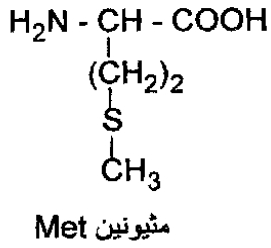
بعد إجراء التجربة حصلنا على 1,763 g من حمض البنزويك.

- 1/ أكتب معادلة التفاعل الحادث.
- 2/ ما دور حجر الخفان في التجربة؟
- 3/ ما دور حمض كلور الماء في التجربة؟
- 4/ أحسب عدد مولات كل من الكحول البنزيلي وبرمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 .
- 5/ أحسب مردود التفاعل.

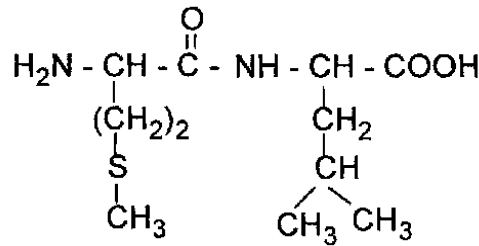
المعطيات: $\text{Mn}=54,9 \text{ g/mol}$ $\text{K}=39,1 \text{ g/mol}$ $\text{C}=12 \text{ g/mol}$ $\text{H}=1 \text{ g/mol}$ $\text{O}=16 \text{ g/mol}$
 الكتلة الحجمية للكحول البنزيلي هي $\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$

التمرين الرابع: (05 نقاط)

لديك صيغ الأحماض الأمينية التالية:



- 1/ صنف الأحماض الأمينية التالية Met ، Phe ، Ala .
- 2/ أكتب الصيغة الكيميائية لثنائي الببتيد Phe-Gly-Leu .
- 3/ هل يعطي هذا الببتيد نتيجة إيجابية مع كاشف كزانتوبروتيك؟ علل إجابتك.
- 4/ أكتب الصيغ الكيميائية الممكنة لثنائي الببتيد المتشكل من الحمضين الأمينيين Gly و Ala.
- 5/ نعتبر ثنائي الببتيد التالي:

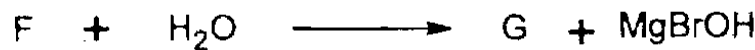
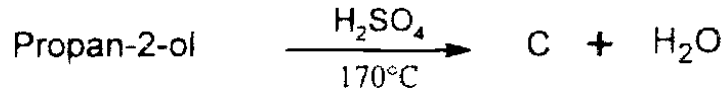
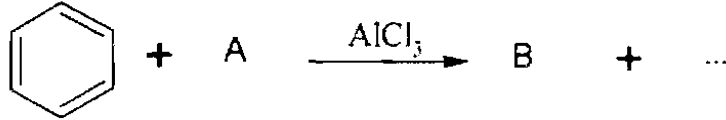


- أ- ما هي الأحماض الأمينية المكونة له؟
- ب- مثل المماكبات الضوئية لأحد الحمضين الأمينيين مع إعطاء التسمية D و L.

الموضوع الثاني

التمرين الأول: (07 نقاط)

(I) نعتبر التفاعلات الكيميائية المتسلسلة التالية:

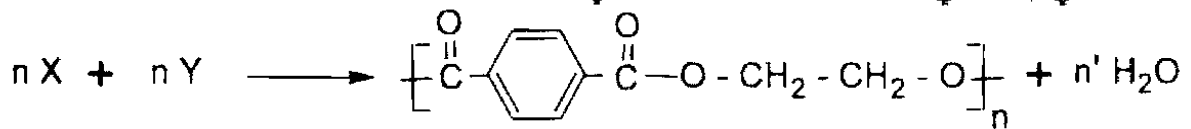


1/ عيّن الصيغ نصف المفصلة للمركبات A, B, C, D, E, F, G وأكمل التفاعلات الكيميائية المتسلسلة.

2/ أكتب تفاعل إرجاع كليمنسن للمركب B.

3/ أكتب سلسلة التفاعلات التي تسمح بالحصول على المركب B انطلاقاً من $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ و $\text{C}_6\text{H}_5\text{-MgCl}$ والماء.

(II) يحضر البولي إستر في الصناعة من التفاعل التالي:



1/ استنتج الصيغة نصف المفصلة لكل من المونوميرين X و Y.

2/ ما نوع البلمرة في تفاعل تشكل البولي إستر؟

3/ - نحصل على المركب X بأكسدة $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ بواسطة برمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي.

- نحصل على المركب Y بأكسدة الإيثيلين بواسطة فوق الحمض $\text{R-CO}_3\text{H}$ متبوعة بالإمهاء. أكتب التفاعلات الكيميائية الحاصلة.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

1/ لديك الجدول التالي:

pH _i	pK _{aR}	pK _{a2}	pK _{a1}	الصيغة الكيميائية	الرمز	الحمض الأميني
		9,62	2,38	$(CH_3)_2CH - CH_2 - \underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH} - COOH$	Leu	لوسين
2,77		9,6	1,88	$HOOC - CH_2 - \underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH} - COOH$	Asp	حمض الأسبارتيك
9,7	10,5		2,2	$H_2N - (CH_2)_4 - \underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH} - COOH$	Lys	ليزين

أ- أكمل الجدول مبررا إجابتك.

ب- مثل الشكّلين D و L لحمض الأسبارتيك.

ج- أكتب صيغ الحمض الأميني Leu عند pH=1 ، pH=6 و pH=12

2/ نضع مزيجا من الأحماض الأمينية الثلاثة Leu، Asp، Lys في جهاز الهجرة الكهربائية عند pH=9,7

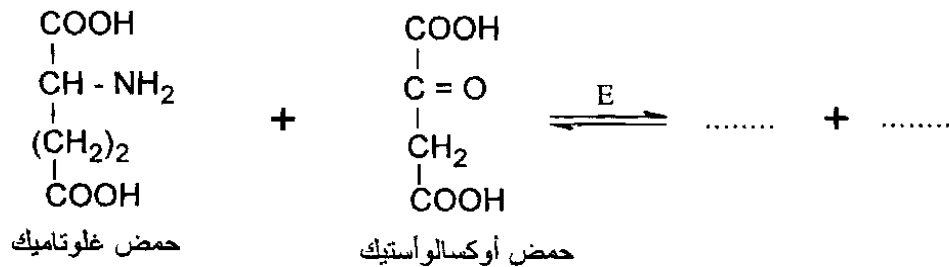
- حدّد بالرسم مواقع الأحماض الأمينية الثلاثة بعد هجرتها مع التعليل.

3/ لديك ثلاثي الببتيد التالي: Lys-Leu-Asp

أ- أكتب الصيغة الكيميائية لهذا الببتيد.

ب- استنتج صيغته عند pH=13

4/ ينتج حمض الأسبارتيك من التفاعل الإنزيمي التالي:



أ- أكمل التفاعل الإنزيمي.

ب- أذكر اسم الإنزيم المحفز E.

ج- أعط تصنيف هذا الإنزيم.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

1/ تتمدد كتلة 28g من غاز ثنائي الأزوت N_2 تمتددا عكسيا من الحجم 2,445 L إلى الحجم 24,45 L عند درجة حرارة ثابتة $25^\circ C$.

ملاحظة: نعتبر N_2 غاز مثالي.

أ- استخرج عبارة عمل التمدد.

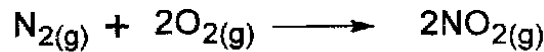
ب- أحسب عمل تمدد الغاز N_2 .

يعطى : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ، $N = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2/ يتأكسد الغاز N_2 بالأكسجين O_2 وفق التفاعلين التاليين:

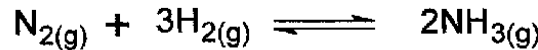


أ- استنتج الأنطالبي ΔH_3 للتفاعل التالي:



ب- هل هذا التفاعل ناشر أو ماص للحرارة؟ علّل إجابتك.

3/ ليكن التفاعل التالي:



أنطالبي هذا التفاعل عند $25^\circ C$: $\Delta H = -92 \text{ kJ}$

- أحسب أنطالبي التفاعل عند $500^\circ C$.

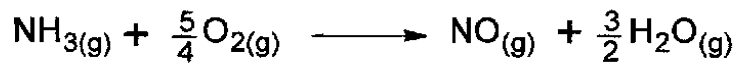
تعطى السعات الحرارية المولية عند ضغط ثابت:

$$C_p(N_2) = 29,10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p(H_2) = 28,90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_p(NH_3) = 36,10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

4/ نعتبر التفاعل التالي عند $25^\circ C$:



أنطالبي هذا التفاعل : $\Delta H = -226,7 \text{ kJ}$

- أحسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU للتفاعل عند $25^\circ C$.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

1/ لديك الجدول التالي:

pH _i	pKa _R	pKa ₂	pKa ₁	الصيغة الكيميائية	الرمز	الحمض الأميني
		9,62	2,38	$(CH_3)_2CH - CH_2 - \underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH} - COOH$	Leu	لوسين
2,77		9,6	1,88	$HOOC - CH_2 - \underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH} - COOH$	Asp	حمض الأسبارتيك
9,7	10,5		2,2	$H_2N - (CH_2)_4 - \underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH} - COOH$	Lys	ليزين

أ- أكمل الجدول مبررا إجابتك.

ب- مثل الشكلين D و L لحمض الأسبارتيك.

ج- أكتب صيغ الحمض الأميني Leu عند pH=1 ، pH=6 و pH=12

2/ نضع مزيجا من الأحماض الأمينية الثلاثة Leu، Asp، Lys في جهاز الهجرة الكهربائية عند pH=9,7

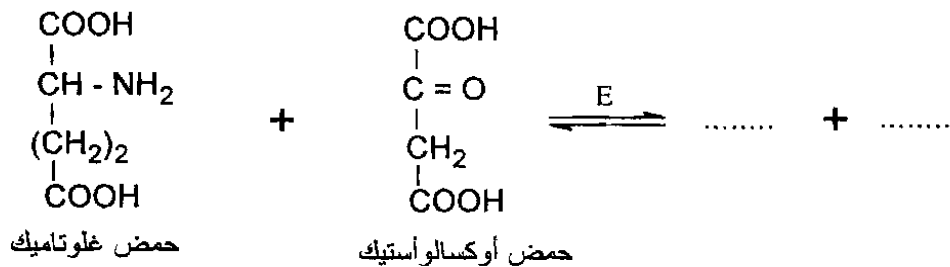
- حدّد بالرسم مواقع الأحماض الأمينية الثلاثة بعد هجرتها مع التعليل.

3/ لديك ثلاثي الببتيد التالي: Lys-Leu-Asp

أ- أكتب الصيغة الكيميائية لهذا الببتيد.

ب- استنتج صيغته عند pH=13

4/ ينتج حمض الأسبارتيك من التفاعل الإنزيمي التالي:



أ- أكمل التفاعل الإنزيمي.

ب- أذكر اسم الإنزيم المحفز E.

ج- أعط تصنيف هذا الإنزيم.

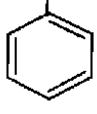
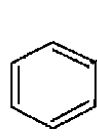
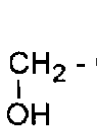
العلامة		عناصر الإجابة الموضوع الأول		المحاور
مجموع	مجزأة			
1,5	0,5 0,25	التمرين الأول: (05 نقاط)		
		(1) الصيغة نصف المفصلة للمركب A:		
		طبيعة A: كحول ثانوي	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	
		الصيغة نصف المفصلة للمركب B:		
3,5	0,5 0,25	طبيعة B: سيتون	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	
		(2) أ- الصيغ نصف المفصلة للمركبات:		
		$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
		(C)	(D)	
1,5	5×0,5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{Cl} \end{array}$
		(E)	(F)	(G)
	0,25	ب- نوع التفاعل المؤدي إلى D: تفاعل نزع.		
	0,25	نوع التفاعل المؤدي إلى G: تفاعل استبدال.		
1,5		ج- إكمال التفاعل:		
	0,5	$2 \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{OH} \xrightarrow[350^\circ\text{C}]{\text{MnO}} \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
		(F)	التمرين الثاني: (05 نقاط)	
		(1) حساب أنطالبي التفاعل:		
1,5	0,25	$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}) \longrightarrow 3 \text{C} (\text{s}) + 4 \text{H}_2 (\text{g}) \quad -\Delta H_1^0$		
	0,25	$\left(\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) \quad \Delta H_2^0 \right) \times 3$		
	0,25	$\left(\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \quad \Delta H_3^0 \right) \times 4$		
		$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 3 \text{CO}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$		
1,5	0,25	$\Delta H = -\Delta H_1^0 + 3\Delta H_2^0 + 4\Delta H_3^0$		
	0,25	$\Delta H = 103,8 + 3(-393,5) + 4(-241,8)$		
	0,25	$\Delta H = -2043,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

	أو	ملاحظة: تمنح العلامة الكاملة في حالة استعمال قانون Hess لإيجاد أنطالبي التفاعل حيث: $\Delta H = \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Reactifs})$ $\Delta H = 3\Delta H_f^0(\text{CO}_{2(g)}) + 4\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - [\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_{8(g)}) + 5\Delta H_f^0(\text{O}_{2(g)})]$ $\Delta H = 3(-393,5) + 4(-241,8) - [-103,8 + 5 \times 0]$ $\Delta H = -2043,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (2) حساب أنطالبي التفاعل عند 700°C لدينا قانون كيرشوف: $\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$ $T = 700 + 273 = 973 \text{ K}$ $T_0 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$ $\Delta C_p = \sum C_p(\text{Produits}) - \sum C_p(\text{Reactifs})$ $\Delta C_p = 3C_p(\text{CO}_2) + 4C_p(\text{H}_2\text{O}) - [C_p(\text{C}_3\text{H}_8) + 5C_p(\text{O}_2)]$ $\Delta C_p = (3 \times 37,2) + 4(34,23) - (73,89 + 5 \times 29,37)$ $\Delta C_p = 27,78 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_p(T - T_0)$ $\Delta H_{973} = -2043,9 \cdot 10^3 + 27,78(973 - 298)$ $\Delta H_{973} = -2043900 + 18751,5$ $\Delta H_{973} = -2025148,5 \text{ J.mol}^{-1}$ $\Delta H_{973} = -2025,1485 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (3) حساب طاقة الرابطة C-H : $ \begin{array}{ccc} 3 \text{ C}_{(s)} + 4 \text{ H}_{2(g)} & \xrightarrow{\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_{8(g)})} & \text{C}_3\text{H}_{8(g)} \\ \downarrow 3\Delta H_{\text{sub}}^0(\text{C}_{(s)}) \quad \downarrow 4\Delta H_{\text{dis}}^0(\text{H}_2) & & \nearrow 2E_{\text{C-C}} + 8E_{\text{C-H}} \\ 3 \text{ C}_{(g)} + 8 \text{ H}_{(g)} & & \end{array} $ $\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_{8(g)}) = 3\Delta H_{\text{sub}}^0(\text{C}_{(s)}) + 4\Delta H_{\text{dis}}^0(\text{H}_2) + 2E_{\text{C-C}} + 8E_{\text{C-H}}$ $-103,8 = 3(717) + 4(436) + 2(-347,3) + 8E_{\text{C-H}}$ $\Rightarrow E_{\text{C-H}} = \frac{-3304,2}{8} = -413,025 \text{ kJ.mol}^{-1}$
2		
1,5		

		التمرين الثالث: (05 نقاط)
		(1) كتابة معادلة التفاعل الحادث:
0,75	0,25	$[C_6H_5 - CH_2OH + 5 OH^- \longrightarrow C_6H_5 - COO^- + 4e^- + 4H_2O] \times 3$
	0,25	$[MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-] \times 4$
	0,25	$3C_6H_5 - CH_2OH + 4 MnO_4^- \longrightarrow 3C_6H_5 - COO^- + 4MnO_2 + 4H_2O + OH^-$
		ملاحظة: تقبل الإجابة إذا كتبت المعادلة فقط.
0,5	0,5	(2) دور حجر الخفان في التجربة: تنظيم الغليان.
0,5	0,5	(3) دور HCl هو ترسيب حمض البنزويك.
		(4) حساب عدد مولات $C_6H_5-CH_2OH$ و $KMnO_4$:
1,75	2×0,25	كتلة الكحول البنزيلي: $m_1 = \rho \cdot V = 1,04 \times 2,5 = 2,6g$
		الكتلة المولية للكحول:
	0,25	$M_1 = (7 \times 12) + (8 \times 1) + 16 = 108g / mol$
	2×0,25	$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{2,6}{108} = 0,024mol$
		الكتلة المولية لـ $KMnO_4$:
	0,25	$M_2 = 39,1 + 54,9 + 4 \times 16 = 158g / mol$
	0,25	$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{6}{158} = 0,038mol$
1,5	0,25	(5) حساب المردود: $M_{C_6H_5-COOH} = (7 \times 12) + 6 + (2 \times 16) = 122g / mol$
		$C_6H_5 - CH_2OH \longrightarrow C_6H_5 - COOH$
		108 g $\longrightarrow$ 122 g
		2,6 g $\longrightarrow$ x
	0,5	$\Rightarrow x = \frac{2,6 \times 122}{108} = 2,937g$
	0,5	المردود = $100 \times \frac{\text{الكتلة العملية من حمض البنزويك}}{\text{الكتلة النظرية من حمض البنزويك}}$
		المردود = $100 \times \frac{1,763}{2,937}$
	0,25	المردود = 60 %

		التمرين الرابع: (05 نقاط) (1) التصنيف: Ala : حمض أميني ذو سلسلة كربونية بسيطة Phe : حمض أميني عطري Met : حمض أميني كبريتي (2) الصيغة الكيميائية للبيتيد : Phe – Gly – Leu هي:
0,75	0,25 0,25 0,25	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$
0,5	2×0,25	(3) هذا البيتيد يقبل التفاعل اللوني (كزانتوبروتينيك) لاحتوائه على حمض أميني عطري (Phe) .
1	2×0,5	(4) الصيغ الكيميائية الممكنة لثنائي البيتيد المتشكل من Ala ، Gly : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH} \text{ و } \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ملاحظة: تقبل الإجابة: Ala – Gly و Gly – Ala.
2	2×0,5	(5) أ- الأحماض الأمينية: $\text{H}_2\text{N}-\underset{(\text{CH}_2)_2}{\underset{\text{S}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \quad \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
	2×0,5	ب- تمثيل المماكبات الضوئية لأحد الحمضين الأمينيين (Leu): $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \quad (\text{L}) \quad \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \quad (\text{D})$ ملاحظة: تقبل الإجابة بالنسبة للحمض الأميني الآخر (Met)

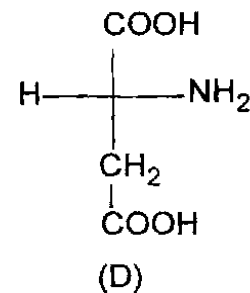
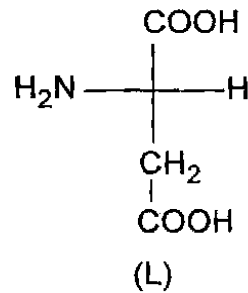
العلامة		عناصر الإجابة الموضوع الثاني	المحاور
مجموع	مجزأة		
4,25	0,5 +0,25 +0,25 0,5 0,25+ 0,5 0,5 0,5 0,5	التمرين الأول: (07 نقاط) (1-I) $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{PCl}_5 \longrightarrow \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{Cl} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$ (A) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_3 + \text{HCl}$ (B) $\text{CH}_3 - \overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3 \xrightarrow[170^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (C) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3 - \overset{\text{Br}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3$ (D) $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{Br} + \text{Mg} \xrightarrow[\text{جاف}]{\text{R-O-R}} \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{MgBr}$ (E) $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{MgBr} + \text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OMgBr}}{\text{C}}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3$ (F) $\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{OMgBr}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3 + \text{MgBrOH}$ (G)	
		(2)	
		$\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Zn/H}_3\text{O}^+} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
		(3)	
		$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N} + \text{C}_6\text{H}_5 - \text{MgCl} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NMgCl}$ 	

	0,25	$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{NMgCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NH} + \text{MgClOH}$ 	
	0,25	$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{NH}_3$ 	
		(1 - II)	
0,5	0,25	X : $\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$	
	0,25	Y: $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	
0,25	0,25	(2) نوع البلمرة : بلمرة بالتكاثف	
		(3)	
0,75	0,25	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{KMnO}_4} \text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ 	
	0,25	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{R} - \text{CO}_3\text{H} \longrightarrow \text{CH}_2 - \text{CH}_2 + \text{R} - \text{COOH}$ 	
	0,25	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ 	
3,25	2×0,25	التمرين الثاني: (07 نقاط) (1) أ- إكمال الجدول مع التبرير:	
	0,25	$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2} = \frac{2,38 + 9,62}{2} = 6$	: Leu
	0,25	$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_R}{2}$	: Asp
	0,25	$\Rightarrow \text{pKa}_R = 2\text{pH}_i - \text{pKa}_1 = 2 \times 2,77 - 1,88$	
	0,25	$\text{pKa}_R = 3,66$	
	0,25	$\text{pH}_i = \frac{\text{pKa}_2 + \text{pKa}_R}{2}$	: Lys
	0,25	$\Rightarrow \text{pKa}_2 = 2\text{pH}_i - \text{pKa}_R = 2 \times 9,7 - 10,5$	
	0,25	$\text{pKa}_2 = 8,9$	

الحمض الأميني	pKa ₁	pKa ₂	pKa _R	pH _i
Leu	2,38	9,62		6
Asp	1,88	9,6	3,66	2,77
Lys	2,2	8,9	10,5	9,7

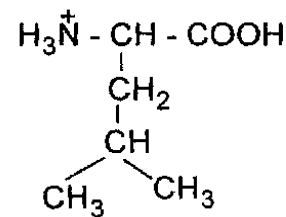
ب-

2×0,25



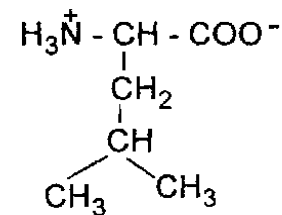
2×0,25

ج- عند pH=1 :



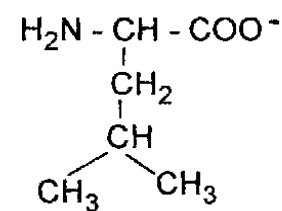
0,25

عند pH=6 أي pH=pH_i:



0,25

عند pH=12:



0,25

1,5

0,75

(2) - الرسم: مواقع الأحماض الأمينية عند pH=9,7:



Lys Leu Asp

240

	0,25	Lys → pHi=pH=9,7 لدينا أيون معتدل $A^{\pm}$ والليزين لا يهاجر
	0,25	Leu → pHi < pH لدينا أيون سالب A^- والوسين يهاجر إلى القطب الموجب
	0,25	Asp → pHi < pKa ₂ < pH لدينا أيون بشحنتين سالبتين A^{--} حمض الأسبارتيك يهاجر إلى القطب الموجب.
		(3) أ- كتابة الصيغة الكيميائية للبيتيد :Lys - Leu - Asp
1,25	0,75	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \text{CH} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
		ب- صيغة البيبتيد عند pH=13 :
	0,5	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \text{CH} \quad \quad \text{COO}^- \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
		(4) أ-
1	2×0,25	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} - \text{NH}_2 \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \xrightleftharpoons{E} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
	0,25	حمض غلوتاميك حمض أوكسالو أستيك حمض أسبارتيك
	0,25	ب- اسم الإنزيم: غلوتاميك أوكسالو أستيك ترانس أميناز (GOT)
		ج- تصنيف الإنزيم: ينتمي إلى الإنزيمات الناقلة.
		<u>التمرين الثالث: (06 نقاط)</u>
		(1) أ- استخراج عبارة عمل التمدد:
	0,25	$W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV$
1,5	0,25	$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$
	0,25	$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

		ب- حساب عمل تمدد الغاز N_2 : عدد المولات N_2 :
	0,25	$n = \frac{28}{28} = 1 \text{ mol}$ $T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$
	0,25	$W = -1 \times 8,314 \times 298 \ln \frac{24,45}{2,445}$ $W = -5704,82 \text{ J}$
	0,25	$W = -5,7 \text{ kJ}$
		(2) أ- استنتاج أنطالبي : $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g) \quad \Delta H_1 = 180 \text{ kJ}$ $+ \left(NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \quad \Delta H_2 = -57 \text{ kJ} \right) \times 2$
	0,25	$N_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \quad \Delta H_3 = \Delta H_1 + 2\Delta H_2$
1,25	0,25	$\Delta H_3 = 180 + 2(-57) = 66 \text{ kJ}$
	2×0,25	ب- التفاعل ماص للحرارة لأن $\Delta H_3 > 0$ (3) حساب أنطالبي التفاعل عند 500°C :
	0,5	$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$
2	0,5	$\Delta C_p = 2C_p(NH_3) - C_p(N_2) - 3C_p(H_2)$ $\Delta C_p = 2(36,1) - 29,1 - 3(28,9)$
	0,25	$\Delta C_p = -43,6 \text{ J.mol}^{-1} . K^{-1}$
	0,25	$T_0 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$
	0,25	$T = 500 + 273 = 773 \text{ K}$ $\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta C_p(T - T_0)$ $\Delta H_{773} = -92000 - 43,6 (773 - 298)$
	0,25	$\Delta H_{773} = -112710 \text{ J} = -112,71 \text{ kJ}$
		(4) حساب التغير في الطاقة الداخلية ΔU للتفاعل عند 25°C :
1,25		$NH_3(g) + \frac{5}{4} O_2(g) \longrightarrow NO(g) + \frac{3}{2} H_2O(g) \quad \Delta H = -226,7 \text{ kJ}$ $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$
	0,5	$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$
	0,25	$\Delta n = (1 + \frac{3}{2}) - (1 + \frac{5}{4}) = 0,25 \text{ mol}$
	0,25	$\Delta U = -226,7 \cdot 10^3 - 0,25 \times 8,314 \times 298$ $\Delta U = -226700 - 619,393$ $\Delta U = -227319,39 \text{ J}$
	0,25	$\Delta U = -227,319 \text{ kJ}$